

УДК 551.465

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА: ФОРМЫ И ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА

© 2021 г. Е. Д. Бережная^{1, *}, А. В. Дубинин¹, Е. В. Михайлик²¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: evgeniya.berezhnaya@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 23.11.2020 г.

Рассмотрено поведение элементов группы платины (Pt, Pd, Ru, Ir) в отдельных слоях железомарганцевых корок Атлантического океана. Исследуемые корки помимо влияния гидрогенного источника вещества (корки гор Батиметристов) формировались при переменном влиянии гидротермального (САХ, станция 2176) и гальмиролитического источников (Ангольская котловина, станция 2179). Обнаружено, что в ходе эволюции корок увеличивается содержание гидрогенных элементов (Co, Se) и уменьшается массовая доля платиноидов (Pt, Ir, Pd). Наиболее вероятной причиной такого обогащения представляется поступление платины в морскую воду в результате гальмиролиза подстилающих вулканических пород на раннем этапе формирования корок. Исследование форм платиноидов (сорбированной и самородной) методом солянокислых вытяжек показало отсутствие ощутимых количеств самородной платины в обогащенных ею нижних слоях корок. Следовательно, платиноиды находятся в составе рудной фазы корок в окисленном виде независимо от источника поступления вещества и не могут пассивно накапливаться в виде интерметаллидов в процессе выветривания пород субстрата.

Ключевые слова: элементы группы платины, железомарганцевые корки, вытяжки, Атлантический океан

DOI: 10.31857/S0030157421030035

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые корки подводных гор (гайотов) и поднятий Мирового океана содержат значительные количества Mn, Co, Ni, а также Bi, Mo, Nb, Te, Th, Ti, W, Y, Zr, редкоземельных элементов и Pt. Все эти элементы имеют большой потенциал применения в сфере высоких и зеленых технологий, и корки рассматриваются в качестве их перспективного минерального ресурса [19, 22].

Железомарганцевые корки образуются в результате осаждения оксигидроксидов железа и марганца гидрогенного или гидротермального генезиса на субстрат из твердых пород, лишенный рыхлых осадков. Минеральный и химический состав корок отражает основные источники поступления вещества. Гидрогенные железомарганцевые корки сложены преимущественно железистым вернадитом (δ -MnO₂), обогащены кобальтом, церием и трехвалентными РЗЭ. Скорость роста этих образований не превышает 10–15 мм/млн лет [9]. Формирование железомарганцевых корок на вулканических породах может быть инициировано процессами гальмиролиза. Вследствие физиче-

ского и химического выветривания вулканитов разрушается алюмосиликатная матрица породообразующих минералов и происходит окисление Fe(II) до Fe(III). Вновь образованный оксигидроксид Fe(III) обладает сорбционными свойствами и способствует осаждению взвешенных оксигидроксидов железа и марганца [9].

В отличие от гидрогенных корок гидротермальные железомарганцевые образования растут относительно быстро и вследствие этого не накапливают заметных количеств редких металлов. Их отличают наличие 10 и 7 Å-минералов марганца в составе (тодорокит, бернессит), относительно высокие содержания Mo, Li, Zn, Ni [22].

Платина обогащает гидрогенные железомарганцевые корки и близкие к ним по механизму образования и составу седиментационные Fe–Mn конкреции, максимально до 3000 нг/г [37]. Средние содержания платины в железомарганцевых корках Атлантического океана по данным [14, 30, 33, 36] ($N = 22$) составляют порядка 200 нг/г, что позволяет их рассматривать как потенциальный источник этого элемента в будущем.

Таблица 1. Координаты и глубина драгирования железомарганцевых корок в Атлантическом океане

Станция	Широта начальная	Долгота начальная	Широта конечная	Долгота конечная	Глубина начальная, м	Глубина конечная, м
2176	18°0'39" ю.ш.	13°21'18" з.д.	18°0'38" ю.ш.	13°21'43" з.д.	3802	3700
2179	22°24'9" ю.ш.	5°32'55" з.д.	22°24'28" ю.ш.	5°33'53" з.д.	4513	4700
I4303	6°58'24" с.ш.	22°18'30" з.д.	6°8'36" с.ш.	22°18'18" з.д.	2545	2230
I4305	6°54'54" с.ш.	22°28'0" з.д.	6°54'48" с.ш.	22°26'48" з.д.	2500	1800

В составе железомарганцевых образований платина находится в оксигидроксидной фазе и связана с редокс-чувствительными элементами (Co, Ce) [14, 24, 25]. Экспериментально подтвержден механизм сорбции платины из морской воды на δ -MnO₂ и последующее окисление Pt(II) до Pt(IV) [28]. Данных о содержаниях и формах остальных платиноидов (Ru, Pd, Rh, Ir и Os) значительно меньше ввиду их низких концентраций как в воде, так и в донных отложениях. Распространенность платиноидов в гидрогенных железомарганцевых образованиях может быть представлена следующим образом: Pt > Ru > Rh > Ir > Pd [21].

При послойном изучении гидрогенных железомарганцевых корок наблюдается обогащение отдельных слоев платиной, которое не согласуется с накоплением других редокс-чувствительных элементов гидрогенной фазы [19, 23, 38]. Так, в железомарганцевой корке гайота Детройт мы отмечали увеличение содержаний Pt вниз от молодых слоев к более древним [5]. Причины такого обогащения неясны. Например, авторы работы [27] предполагали, что оно вызвано диагенетическими изменениями в ходе фосфатизации. В составе железомарганцевых корок известны находки платиноидов в виде самородных частиц и интерметаллидов [2, 4]. Авторы цитируемых работ предполагали, что наличие металлических вкраплений ЭПГ является результатом подводного выветривания подстилающих корки базальтов гайотов или же влияния гидротермальных флюидов. Отдельные находки самородных платиноидов не дают возможности оценить их вклад в валовое содержание элемента в корке. Для изучения форм платиноидов (сорбированной и интерметаллидов) в железомарганцевых корках и оценки их вклада в общее содержание применяют метод вытяжек. Выбор вытяжки должен соответствовать следующим условиям: платиноиды в вытяжке должны быть устойчивы, а их извлечение должно быть обусловлено распределением между сорбированной формой элемента и металлической фазой.

В данной работе представлены результаты послойного изучения распределения платиноидов (Pt, Pd, Ru, Ir) в железомарганцевых корках из различных тектонических обстановок Атлантического океана: Срединно-Атлантический хребет (САХ), трансформный разлом в Ангольской кот-

ловине, подводные горы Батиметристов севернее поднятия Сьерра-Леоне (рис. 1). Цель исследования – оценить влияние возможных источников вещества (гидрогенного, гидротермального, гальмиролитического) на накопление платиноидов. Для определения форм платиноидов в железомарганцевых корках и их связи с породообразующими элементами использованы солянокислые вытяжки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Железомарганцевые корки были драгированы в центральной долине САХ (станция 2176), в зоне трансформных разломов Ангольской котловины (станция 2179) и на склоне подводных гор Батиметристов к северу от поднятия Сьерра-Леоне (станции I4303 и I4305) в 29-м и 43-м рейсах НИС “Академик Иоффе” (рис. 1, табл. 1).

Минеральный и химический состав, а также генезис корок станций 2176 и 2179 приведены в [9]. Для послойного исследования поведения платиноидов в данной работе были отобраны новые образцы. В железомарганцевой корке 2176 по морфологическим признакам ранее выделено 3 слоя. Толщина верхнего составляет 4 мм, он покрыт биогенным карбонатом (образец 2176-А). Средний слой (образец 2176-В мощностью 4–18 мм) состоит из вертикально сросшихся глобул. Между слоями в кавернах находится белый биогенный карбонат. Нижний слой – плотный, массивный толщиной в среднем 4 мм (рис. 2а в работе [9]).

Железомарганцевая корка 2179 драгирована в зоне трансформного разлома Ангольской котловины. В образце выделено два слоя. Верхний – черный 2179-А (0–9 мм) и нижний – 2179-В (9–25 мм) цвета охры (рис. 2б в работе [9]). Субстрат корок является палагонит.

Корки I4303/3 и I4305/3 были отобраны в юго-западной части гор Батиметристов. Плотная черная корка I4303/3 размером 90 × 50 × 42 мм (длина × ширина × высота) имеет глобулярную поверхность с остатками бентосных организмов (рис. 2а). На поперечном срезе толщиной 25 мм она массивная, в верхней половине интерстиции заполнены осадком. В образце выделено 2 слоя (верхний – I4303/3-А толщиной 13 мм и нижний – I4303/3-В толщиной 12 мм). Субстрат (I4303/3-S)

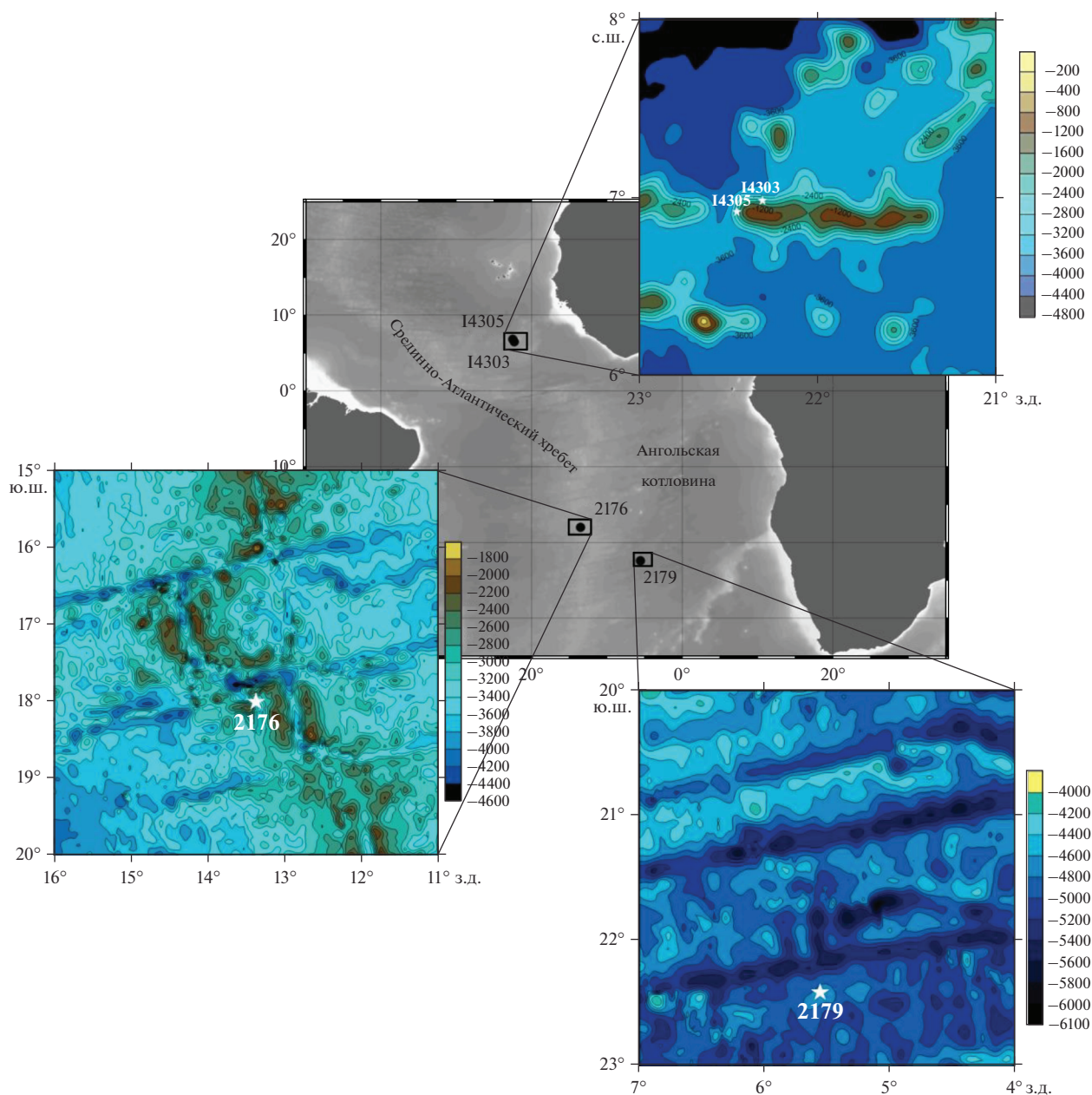


Рис. 1. Расположение станций драгирования железомарганцевых корок.

представлен рыхлым рыжевато-коричневым гидротермально измененным глинистым осадком с остатками карбонатной фауны, покрытой железомарганцевыми псевдоморфозами.

Угловая по морфологии корка I4305/3 размером $100 \times 50 \times 25$ мм с ровной верхней поверхностью черная, слоистая. В средней части образца присутствует прослой охристого цвета. По изменению цвета в разрезе корки выделено три части (рис. 26): верхняя I4305/3-А толщиной 7 мм; средняя часть I4305/3-В толщиной 9 мм, и нижняя часть I4305/3-С составила 8 мм.

Минеральный состав железомарганцевых корок и субстрата I4303/3-S изучен методом рентгенофазовой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200. Рабочий режим получения данных — 40kV–30mA, медное монохроматическое излучение, диапазон углов 2θ — от 5° до 60° , пошаговый режим сканирования с шагом 0.05° и временем экспозиции 5 с. Обработка дифрактограмм и диагностика минерального состава проводилась с помощью программы JADE-6.5 и базы данных PowderDiffractionFile (PDF-4). Химический состав корок и субстрата изучен методами

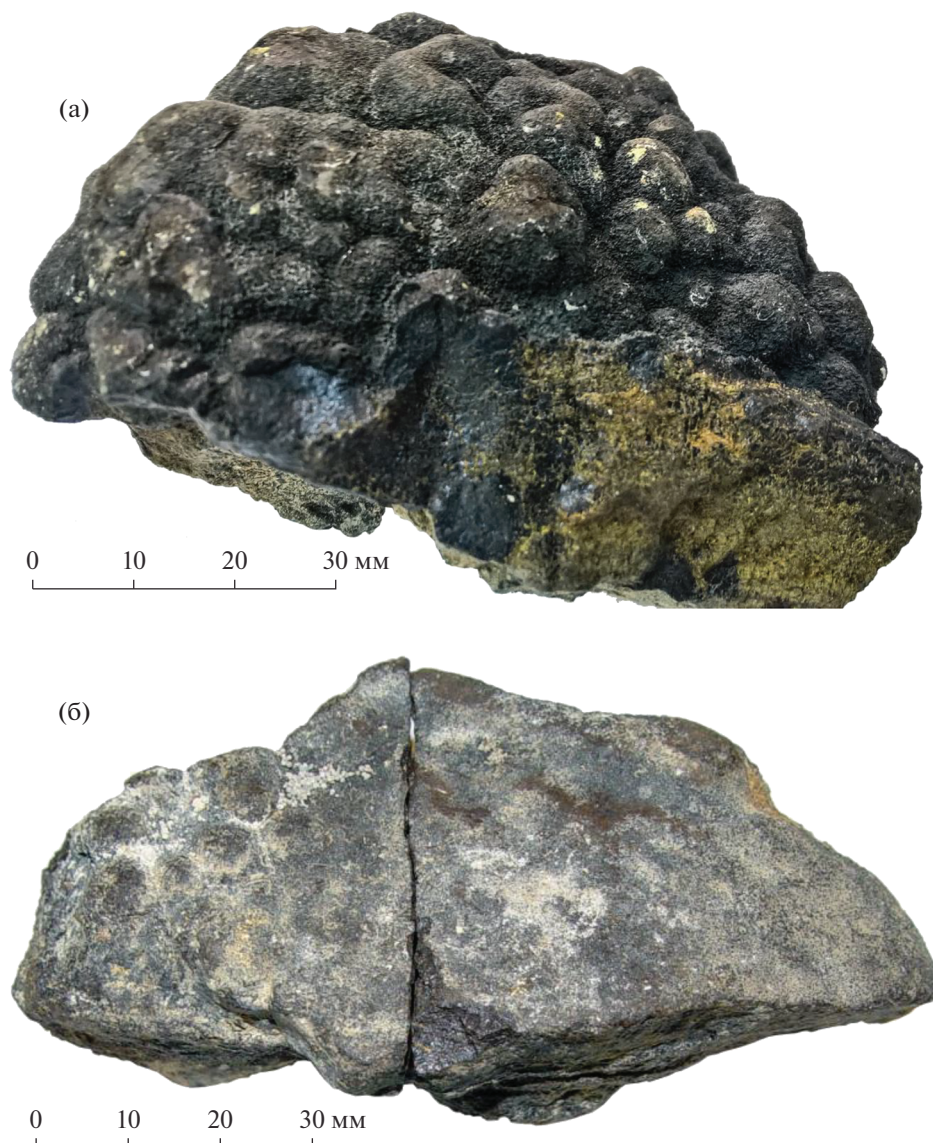


Рис. 2. Железомарганцевая корка I4303/3 (вид сбоку) (а) и I4305/3 (вид сверху) (б).

масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Agilent 7500a), атомно-абсорбционной спектрометрии (Varian SpectrAA220), содержание фосфора анализировали спектрофотометрически. Правильность результатов контролировали анализом стандартных образцов магматических пород BCR-2 (базальт), AGV-2 (андезит), а также донных осадков, железомарганцевых корок и конкреций ООРЕ201 (СДО-2), ООРЕ501 (СДО-9), ООРЕ601 (СДО-4) и ООРЕ602 (СДО-5), ООРЕ604 (СДО-7) [10]. Элементы группы платины (Ru, Pd, Ir и Pt) и золото анализировали по методике, описанной в [15].

Исследование форм платиноидов проводили с использованием солянокислых вытяжек. При выборе вытяжек мы учитывали не только устойчивость исследуемых элементов в растворе, но

и необходимость последующего сорбционного концентрирования ЭПГ. Использование реактива Честера, серной или уксусной кислоты затрудняет перевод платиноидов в форму хлорид ионов, пригодную для ионообменной хроматографии. По этой причине для выщелачивания была выбрана соляная кислота [34], которая способна растворять оксигидроксиды железа и марганца, не затрагивая алюмосиликаты. Платиноиды устойчивы в ее растворах и находятся в форме, пригодной для дальнейшего концентрирования. Условия проведения выщелачивания были подобраны с использованием международного стандартного образца Геологической службы США NOD-P-1 (железомарганцевая конкреция). Были опробованы разные концентрации соляной кислоты (от 2 до 6 М) и отношение жидкость/твердая

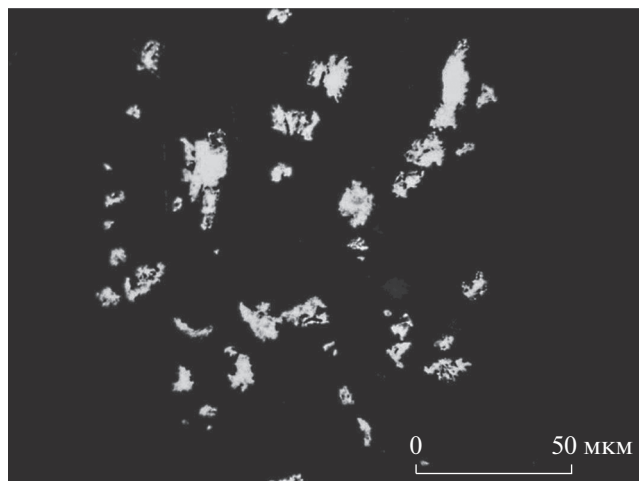


Рис. 3. Микрофотография в отраженном свете частиц металлической платины (содержание 99.997%), которые вводили в образец железомарганцевой корки в экспериментах по выщелачиванию 4 М HCl.

фаза от 100/1 до 400/1 с целью получить максимальный выход в вытяжку марганца и кобальта, которые свидетельствуют о полноте растворения оксидов марганца. С другой стороны, вытяжка должна минимально растворять алюмосиликаты, что контролировалось концентрациями алюминия, рубидия и цезия. Оптимальные условия достигались при выщелачивании в течение 4 ч 4 М HCl и соотношении жидкость/твердая фаза 200/1. Все последующие эксперименты проводились при таких параметрах. Раствор после выщелачивания фильтровали через стекловолочный фильтр Whatman с размером пор 0.7 мкм. Хроматографическое выделение из фильтрата и последующее определение платиноидов проводили согласно методике, изложенной в [15].

Для решения вопроса о формах платины в железомарганцевых корках было изучено поведение

металлической платины в используемой соляно-кислой вытяжке. В металлической форме платиноиды и золото не растворяются в 4 М HCl. Однако соляная кислота, взаимодействуя с оксидами марганца, приводит к выделению хлора, присутствие которого при определенных условиях (температуре и концентрации кислоты) может растворить самородную платину [35]. Для оценки растворимости платины была выполнена серия вытяжек из природного образца железомарганцевой корки с добавлением частиц металлической платины. В качестве подходящего образца была использована корка 2188 с низким содержанием платины 47 нг/г [14]. Размерность частиц особо чистой платины составляла от 8 до 30 мкм (рис. 3). В навеску образца (200 мг) добавляли 40 и 60 мкг металлической платины, обрабатывали соляной кислотой (вытяжка L1), через 4 ч осадок отфильтровывали и обрабатывали смесью HCl + HNO₃ (3 : 1) в течение 4 ч при температуре 25°C без нагревания (вытяжка L2).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минеральный состав исследуемых корок Атлантического океана представлен в табл. 2. Основной минерал исследуемых железомарганцевых корок — железистый вернадит. Корка 2176, отобранная на САХ, в виде примеси содержит кальцит. Во всех корках присутствует гетит. В образцах корок гор Батиметристов кроме гетита и Fe-вернадита присутствует фероксигит. В образце I4305/3-С гетит обнаружен в меньшем количестве, чем в корке I4303/3. В образце I4305/3-А определена примесь кварца и кальцита.

Химический состав железомарганцевых корок показан в табл. 3. Содержания марганца в исследуемых железомарганцевых корках достигают 18.9%, железа 24.1%. Корки гор Батиметристов характеризуются более высоким Mn/Fe отноше-

Таблица 2. Минеральный состав железомарганцевых корок Атлантического океана

Образец	Fe-вернадит	Фероксигит	Гетит	Кальцит	Кварц	Алюмосиликаты и окислы
2176-А	++++	—	++	+++	+	—
2176-В	++++	—	++++	+++	+	—
2176-С	++++	—	++++	+++	+	—
2179-А	++++	—	+++	—	—	—
2179-В	+++	—	++++	+	+	—
I4303/3-А	+++	+++	++	—	—	—
I4303/3-В	+++	+++	+	—	—	—
I43-05/3-А	+++	+++	++	+	+	—
I43-05/3-В	+++	+++	+++	—	—	—
I43-05/3-С	+	+++	+	—	—	—
I43-03/3-С	—	—	—	—	—	Филлипсит, титаномagnetит, рутил, анортит, монтмориллонит, каолинит

Примечание. ++++ — много, +++ — есть, ++ — мало, + — следы, — — не обнаружено.

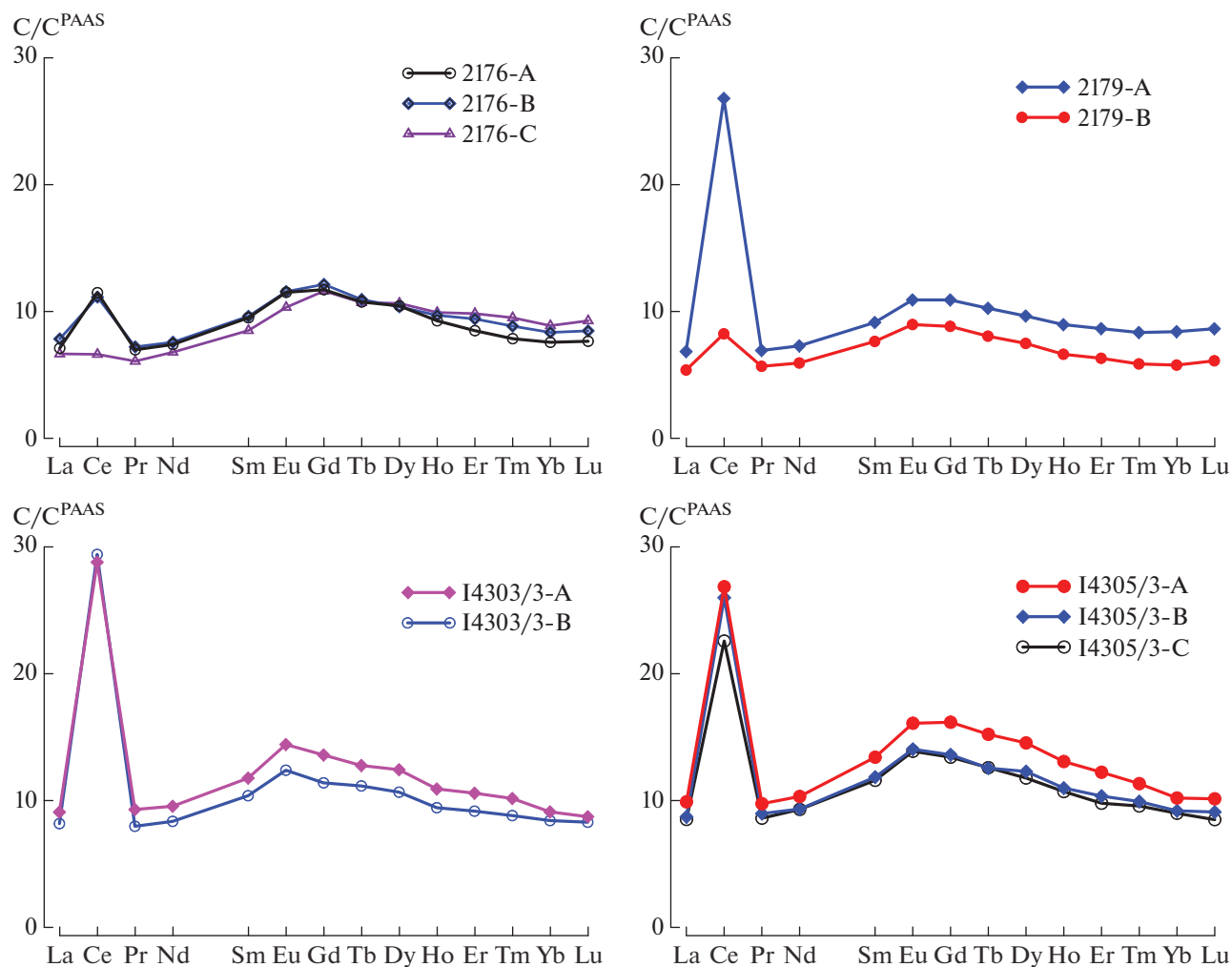


Рис. 4. Составы редкоземельных элементов в исследуемых железомарганцевых корках, нормализованные на сланец PAAS [31].

нием (0.69–0.98), чем корки, отобранные на САХ и в Ангольской котловине (0.37–0.59). Содержания железа (21.7–24.1%) и марганца (10.6–11.2%) в слоях корки 2176 мало варьируют. Концентрация алюминия уменьшается снизу вверх от 1.98 до 0.86%. Самые высокие содержания кобальта наблюдаются в среднем слое 2 корки 2176 (0.28%). Нижний слой корки обогащен Ni, Cu, Zn, Li, Rb, Ba, W. Свинец, Се, Th повышены в поверхностном слое. Содержания фосфора не превышают 0.5%.

Химический состав двух слоев железомарганцевой корки 2179 различен. Марганец обогащает верхний слой в 1.5 раза относительно нижнего. В нем также повышены Co, Bi, Th, Се. Нижний слой корки имеет более высокие содержания алюминия, лития, рубидия и цезия, основной источник которых алюмосиликаты магматических пород и глинистое вещество [9].

В железомарганцевой корке I4303/3 содержание марганца составляет 16.1–18.9%, а железа

19.3–20.3%. Величина Mn/Fe отношения растет снизу вверх, что подтверждается уменьшением доли гетита в верхней части корки. Содержание кобальта в корке аномально высокое (свыше 1%) и практически не различается между верхним и нижним слоями. Такое же распределение установлено для никеля и меди. Содержание трехвалентных редкоземельных элементов выше в верхней части корки, а церия наоборот ниже (рис. 4). Содержание железа в слоях железомарганцевой корки I4305/3 практически постоянно (20.6–21.8%), содержания марганца растут сверху вниз, что связано с увеличением доли вернадита в минеральном составе (табл. 2). Массовая доля кобальта варьирует от 0.64 до 0.8%, достигая максимума в среднем слое. Содержания никеля, цинка и меди растут сверху вниз, содержания РЗЭ уменьшаются.

Концентрации платины в изученных корках варьируют от 106 нг/г (2176-A) до 569 нг/г (2179-B). Во всех послойно изученных корках содержание

Таблица 3. Химический состав корок Атлантического океана

Элемент	2176-A	2176-B	2176-C	2179-A	2179-B	14303/3-A	14303/3-B	4303/3-S	14305/3-A	14305/3-B	14305/3-C
Толщина слоя, мм	0–4	4–18	18–22	0–9	9–25	0–13	13–25	–	0–7	7–16	16–24
Mn/Fe	0.49	0.51	0.46	0.59	0.37	0.79	0.98	0.07	0.69	0.74	0.81
Mn	10.6	11.4	11.2	13.1	8.97	16.1	18.9	0.80	14.8	16.1	16.8
Fe	21.7	22.5	24.1	22.2	24.1	20.3	19.3	11.6	21.3	21.8	20.6
Mg	0.90	0.95	1.09	1.11	1.18	1.08	0.99	1.98	1.02	1.08	0.97
Al	0.86	1.16	1.98	1.68	2.57	0.93	0.77	6.64	0.88	1.21	1.01
Ti	0.494	0.577	0.456	0.725	0.409	0.800	0.558	2.57	0.703	0.622	0.510
P	0.467	0.457	0.502	0.380	0.316	0.428	0.311	0.657	0.464	0.435	0.369
Co	2433	2804	1634	5942	1153	10584	10439	421	7289	7969	6428
Ni	940	1340	1369	2028	1795	2230	2376	231	2012	2373	2539
Cu	495	723	1093	792	1219	284	240	80	275	490	543
Zn	406	429	510	408	588	495	603	310	527	589	635
Li	2.6	5.5	10.6	8.1	14.7	3.5	2.7	74.0	3.2	5.3	4.0
Be	6.1	7.1	7.2	6.2	7.7	8.8	9.6	2.5	9.7	10.0	10.0
V	915	875	872	772	783	1086	1046	335	1142	1140	1139
As	414	409	402	342	316	434	354	63	458	434	402
Rb	3.10	3.93	5.17	6.06	19.32	3.47	2.81	66.0	2.95	6.48	5.85
Sr	1221	1237	1159	871	752	1358	1523	311	1366	1342	1458
Y	164	178	193	145	107	191	156	190	220	176	162
Mo	263	348	352	238	279	469	573	22	470	523	587
Cd	1.83	2.21	3.40	2.20	1.88	2.36	2.41	0.44	2.41	2.23	2.13
Cs	0.21	0.21	0.36	0.26	0.93	0.12	0.09	2.01	0.11	0.26	0.14
Ba	882	999	1033	942	1184	1157	1571	165	1114	1278	1576
W	39.8	57.1	58.0	38.2	49.6	99.5	131.6	5.4	88.7	111.0	108.3

Таблица 3. Окончание

Элемент	2176-A	2176-B	2176-C	2179-A	2179-B	I4303/3-A	I4303/3-B	4303/3-S	I4305/3-A	I4305/3-B	I4305/3-C
Tl	31	61	63	84	52	127	161	11	93	142	159
Pb	542	535	372	799	480	1492	1580	87	1506	1137	1146
Th	27	22	8	59	19	129	96	21	93	90	82
U	8.3	9.3	9.1	7.7	5.9	11.2	10.9	3.5	12.6	10.4	10.2
La	271	299	254	261	205	349	315	198	380	335	327
Ce	914	886	527	2133	655	2297	2346	262	2143	2074	1802
Pr	61.6	63.6	53.7	61.1	50.0	82.6	70.9	46.3	86.6	79.7	76.5
Nd	251	257	230	247	201	326	285	190	352	318	317
Sm	52.8	53.4	47.2	50.6	42.4	65.6	57.9	41.0	74.8	66.1	64.6
Eu	12.4	12.5	11.2	11.8	9.68	15.6	13.4	9.90	17.4	15.2	15.1
Gd	54.6	56.6	54.1	50.8	41.1	63.6	53.4	40.6	75.6	63.7	62.8
Tb	8.32	8.47	8.29	7.93	6.23	9.92	8.68	5.51	11.82	9.76	9.79
Dy	48.9	48.5	49.8	45.1	35.0	58.4	50.2	34.0	68.3	57.8	55.4
Ho	9.18	9.61	9.83	8.87	6.56	10.87	9.41	6.29	13.0	10.9	10.7
Er	24.2	26.8	28.0	24.6	18.0	30.3	26.3	16.7	35.0	29.7	28.0
Tm	3.18	3.58	3.85	3.38	2.37	4.14	3.59	2.05	4.61	4.04	3.90
Yb	21.3	23.5	25.0	23.7	16.3	25.9	23.9	12.0	28.9	26.1	25.5
Lu	3.31	3.67	4.01	3.74	2.64	3.80	3.62	1.80	4.41	3.96	3.70
Ru	9.0	12.3	13.3	21.5	15.3	15.5	11.4	но	10.4	15.8	14.6
Pd	0.6	0.3	1.3	0.4	0.7	<0.2	0.4	но	<0.2	0.4	1.3
Ir	1.7	3.5	3.3	5.1	6.8	4.2	5.7	но	2.6	4.1	5.3
Pt	106	179	167	366	569	218	240	но	151	299	419
Au	<0.11	<0.10	0.3	<0.08	<0.11	<0.08	<0.12	но	<0.08	<0.08	<0.10
Возраст, млн лет		4.7		11.9		65.4				34.0	

Примечание. Содержание элементов Mn–P приведено в %, элементов группы платины и золота в нг/г, остальных элементов в мкг/г. но — не определяли.

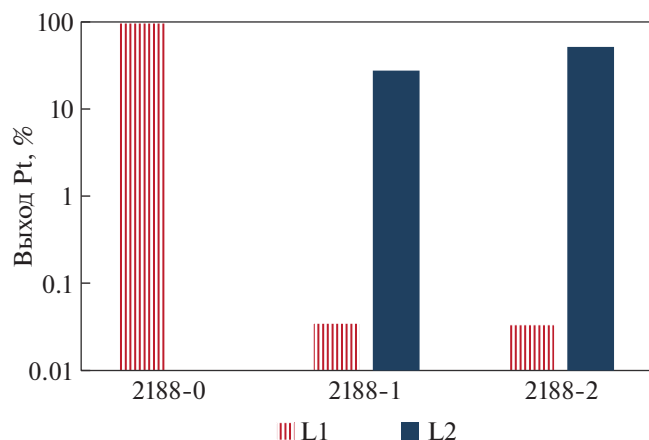


Рис. 5. Доля платины, извлекаемой последовательно солянокислой вытяжкой (L1) и царской водкой (L2) при комнатной температуре в течение 4 ч из образцов с добавкой металлической платины (2188-1 и 2188-2) и образца без добавки (2188-0).

платины растет сверху вниз. Иридий ведет себя аналогично, хотя его содержания в корках на три порядка ниже и составляют 1.7–6.8 нг/г. Самые высокие концентрации палладия наблюдается в нижних частях корок, хотя их вариации невелики (от менее 0.2 до 1.3 нг/г). Концентрации золота в исследуемых образцах не превышают 0.8 нг/г.

Скорости роста слоев корок были оценены по кобальтовому хронометру [29] согласно уравнению $V(\text{мм/млн лет}) = 0.68/[\text{Co}(\%) \times 50/(\text{Fe} + \text{Mn})]^{1.67}$, возраст корок был рассчитан как частное от деления толщины слоя на скорость его роста и приведен в табл. 3.

Применение вытяжек (табл. 4) показало, что в раствор 4 М HCl переходит весь марганец и ассоциированные с ним элементы (Co, Ni, Pb, Mo). Выход железа варьирует от 50 до 100%. Только половина железа нижнего горизонта корки 2179 переходит в раствор. Вероятно, это связано с его нахождением в составе алюмосиликатных минералов и гетита, устойчивых к разрушению в солянокислой вытяжке. Редкоземельные элементы, которые находятся в сорбированном виде на границе фаз (кроме Ce) [9], полностью переходят в раствор. Алюмосиликатная фаза вытяжкой практически не растворяется, так как доля связанных с ней рубидия и цезия не превышает 20%.

В растворе вытяжки образца стандартного состава NOD-P-1 (Fe–Mn тихоокеанская конкреция) обнаружено 96% валового содержания платины, 68% Ru, 99% Pd, 79% Ir. Доли извлекаемых вытяжкой платиноидов в стандартном образце СДО-7 (Fe–Mn корка) составили 100% Pt, 80% Pd, 92% Ir, 92% Ru. В вытяжках образцов корок 2179 (низ) и 2176 (низ) переходит 99 и 100% Pt соответственно, 90 и 100% Ru, 78 и 85% Pd, 61 и 53% Ir.

Результаты растворения металлической платины в солянокислой вытяжке и “царской водке” показаны на рис. 5 и в табл. 5. В солянокислую вытяжку L1 переходит только платина, находящаяся в составе природного образца. Мелкодисперсная металлическая платина, введенная в образец для имитации наличия самородных платиноидов, не растворяется в соляной кислоте даже в присутствии хлора. Значительная часть металлической платины подвергается растворению при последующей обработке раствором царской водки без нагревания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые железомарганцевые корки были отобраны в разных тектонических обстановках и, вероятно, отражают поступление вещества из различных источников. Для корок 2176 и 2179 это было ранее показано в работе [9]. На тройной диаграмме Mn–Fe–10(Co + Ni + Cu) [6, 16] слои корок 2176 и 2179 находятся в поле гидротермально-осадочных отложений (рис. 6). Формирование корки 2176 началось в условиях поступления вещества гидротермального происхождения [9]. На это указывает преобладание гетита в минеральном составе, низкая величина Mn/Fe, относительно высокое накопление меди при пониженном содержании кобальта в нижнем горизонте, отсутствие положительной аномалии церия в составе РЗЭ (рис. 4).

Корка 2179 расположена в зоне трансформного разлома, где гидротермальная деятельность не проявлена. В нижнем слое корка имеет повышенные содержания алюминия (2.57%), рубидия (19.3 мкг/г) и цезия (0.93 мкг/г), которые в основном входят в алюмосиликатные минералы. Железо преобладает над марганцем более чем в 2 раза, что может являться следствием окисления железа и его гидролиза при выветривании магматических пород субстрата [9]. Содержание РЗЭ в нижних слоях меньше, чем в верхних, а небольшая положительная величина аномалии церия в нижнем слое (рис. 4) свидетельствует о заметной примеси растворенных РЗЭ глубинных вод океана [8]. На основании этого было показано, что на раннем этапе формирования корки 2179 гальмиролиз пород субстрата играл значительную роль в поставке вещества. С увеличением возраста состав корок 2176 и 2179 становится более гидрогенным.

Корки I4303/3 и I4505/3 являются типичными гидрогенными образованиями. Величина Mn/Fe колеблется в них от 0.69 до 0.98, что характерно для гидрогенных корок Атлантического океана [3]. Корки I4303/3 и I4505/3 в своем составе имеют положительную аномалию церия и высокие содержания РЗЭ (рис. 4). Аномально высокое содержание кобальта (1.06–1.04%) (табл. 3)

Таблица 4. Доля элементов от валового содержания в растворах солянокислых вытяжек (4 М HCl, жидкость/твердое 200/1, длительность обработки 4 ч) в образцах железомарганцевых корок и конкреций

Элемент	2176-С	2179-В	NOD-P			ООРЕ 604 (СДО-7)		
	выход	выход	выход	вал	[39]	выход	вал	[11, 39]
Mn	0.99	1.00	1.00	30.0	29.6–30.8	1.03	15.8	15.4
Fe	1.00	0.50	0.92	6.00	5.8–6.2	0.75	15.8	14.3
Al	0.86	0.41	0.46	2.57	2.46	0.30	3.60	3.55
Ti	0.97	0.61	0.68	0.30	0.266–0.272	0.72	0.876	0.89
Co	0.99	0.94	0.96	0.23	0.228–0.230	0.99	0.272	0.274 ± 0.016
Ni	0.99	0.91	0.96	1.30	1.22–1.39	0.99	0.305	0.327 ± 0.015
Cu	0.98	0.53	0.97	1.12	1.12–1.19	0.91	0.125	0.132 ± 0.005
Li	0.84	0.55	0.76	158	140–142	0.58	22	20.10 ± 2.03
Be	1.00	0.81	0.77	2.40	2.3–7.8	0.90	5.65	5.69 ± 0.47
V	1.00	0.64	0.89	529	484–510	0.86	582	566.3 ± 27.4
Zn	1.12	0.58	0.99	1515	1320–2020	0.87	551	553.9 ± 32.8
As	0.93	0.46	1.00	84	84.0–88.5	0.84	149	140.4 ± 19.0
Rb	0.34	0.16	0.24	26.5	23.7–32.0	0.21	22.3	19.10 ± 1.40
Sr	1.00	0.97	0.95	663	649–678	0.97	1061	1099 ± 54
Y	1.00	0.95	0.99	87.5	88.3–94.0	0.98	142	136.2 ± 8.1
Mo	1.00	1.00	1.00	650	631–776	1.00	390	350.3 ± 16.3
Cd	1.00	1.00	1.00	22.9	20.9–23.3	0.97	2.88	2.88 ± 0.30
Cs	0.26	0.18	0.16	1.82	1.71–2.10	0.16	0.86	0.80 ± 0.04
Ba	1.00	1.00	0.90	2619	2453–2690	0.97	1530	1599 ± 33
W	1.00	0.76	0.88	64.8	55.3–59.4	1.01	52.3	52.0 ± 2.9
Tl	1.00	1.00	1.09	189	146–210	1.07	99	100.7 ± 5.5
Pb	1.00	1.00	1.00	407	422–555	1.04	999	1049 ± 53
Th	1.00	1.00	1.00	15.5	15.5–16.8	1.00	27.9	27.8 ± 2.1
U	1.00	0.88	0.99	3.91	3.89–4.21	0.99	6.70	6.71 ± 0.45
La	1.00	0.99	0.96	109	105–111	0.99	221	216.9 ± 11.7
Ce	1.00	0.99	0.97	333	305–331	1.00	1526	1477 ± 58
Pr	1.00	1.00	0.97	32.5	31–33	0.99	42.0	41.32 ± 1.84
Nd	1.00	0.99	1.00	138	127–138	1.00	168	162.5 ± 9.0
Sm	1.00	0.98	0.95	33.72	30.0–33.3	0.98	33.20	32.18 ± 1.89
Eu	1.00	0.98	0.96	8.10	7.6–8.0	0.96	8.20	7.60 ± 0.60
Gd	1.00	0.97	0.93	32.53	30.4–31.7	1.02	34.00	38.4 ± 2.2
Tb	1.00	1.00	1.00	4.86	4.84–4.90	1.00	5.70	5.45 ± 0.43
Dy	1.00	0.96	0.95	28.2	27.1–27.8	0.97	32.40	31.01 ± 1.68
Ho	1.00	1.00	1.04	5.17	5.00–5.13	0.97	7.00	6.23 ± 0.51
Er	1.00	0.93	1.00	13.9	13.2–14.2	0.98	18.70	17.68 ± 1.38
Tm	1.00	0.93	0.92	2.03	1.89–2.03	0.98	2.50	2.44 ± 0.25
Yb	1.00	0.96	1.00	12.9	12.9–13.3	0.96	17.10	16.05 ± 1.64
Lu	0.99	1.00	1.00	1.94	1.80–1.99	0.97	2.80	2.54 ± 0.20
Ru	1.00	0.90	0.68	11.1	11–12	0.92	13.8	
Pd	0.85	0.78	0.99	5.50	5.5	0.80	2.29	
Ir	0.53	0.61	0.79	1.70	1.76	0.92	7.99	
Pt	1.00	0.99	0.96	106	106–120	1.00	638	400
Au			0.40	2.09	2.1	1.20	0.40	2.00

Примечание. Содержание элементов Mn–Cu приведено в %, элементов группы платины и золота в нг/г, остальных элементов в мкг/г. но – не определяли. Для стандартных образцов в качестве сравнения приведены валовые и опубликованные содержания определяемых элементов [11, 39].

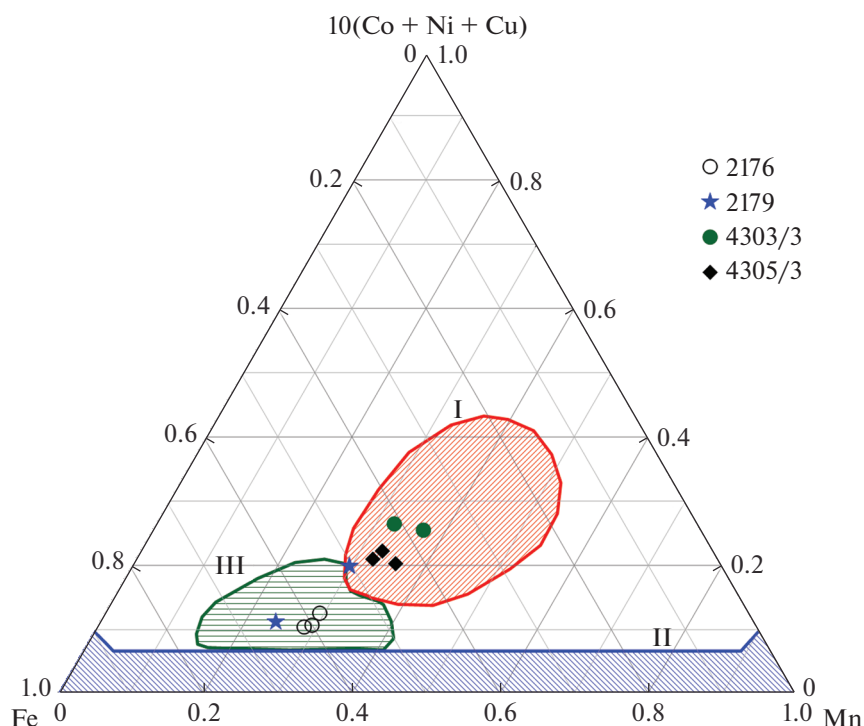


Рис. 6. Состав слоев железомарганцевых корок Атлантического океана в координатах Fe–Mn–10 × (Co + Ni + Cu). I – поле глубоководных пелагических конкреций и гидрогенных корок; II – поле гидротермальных Fe–Mn отложений; III – поле гидротермально-осадочных металлоносных осадков [6, 16].

в корке I4303/3 свидетельствует о низкой скорости роста (0.4 мм/млн лет).

Содержания платины во всех исследуемых корках составляют 106–569 нг/г. Это несколько выше, чем в опубликованных ранее данных для гидрогенных корок северо-востока тропической Атлантики (112–321 нг/г) [30], западной Атлантики (27–109 нг/г) [36] и сопоставимо с корками северо-восточной части Атлантического океана (153–512 нг/г) [33]. Содержания ЭПГ в корках Атлантического океана ниже в сравнении с корками Тихого и Индийского океанов [1, 13, 18, 20, 21].

Содержания Pt уменьшаются в ряду: гидрогенные корки > гидрогенные конкреции > диагенетические конкреции > гидротермальные корки [17, 36]. Пелагические седиментационные и, особенно, седиментационно-диагенетические Fe–Mn конкреции содержат меньше платины,

чем корки, потому что в них всегда присутствует примесь диагенетического материала как результат влияния вмещающего осадка на состав конкреций. С ростом величины Mn/Fe отношения в конкрециях пелагиали и, следовательно, ростом скорости их образования содержание платины уменьшается [7].

Представленные в данном исследовании по-слойно изученные корки имеют величину Mn/Fe отношения, различающуюся более чем в 2 раза: от 0.37 в нижней части корки 2179 до 0.98 в нижней части корки I4303/3. В корке 2176 из центрального рифта САХ величина Mn/Fe меняется мало 0.46–0.51, однако содержания кобальта и цезия почти в два раза уменьшаются к нижней части корки, свидетельствуя о заметной примеси материала, полученного за счет гидротермального источника или гальмиролиза вулканитов.

Таблица 5. Содержание платины в вытяжках 4 М HCl и смеси концентрированных кислот HCl + HNO₃ (3 : 1) в образцах железомарганцевой корки станции 2188 [14]

Образец	Pt в навеске образца Fe–Mn корки 2188, мкг	Введено металлической Pt, мкг	L1, HCl, мкг	L2, HCl + HNO ₃ (3 : 1), мкг
2188-0	0.019	0	0.012	<0.005
2188-1	0.019	40	0.014	11
2188-2	0.019	60	0.020	31

В нижней части корки наблюдается рост содержаний алюминия и щелочных элементов рубидия и цезия, которые обычно входят в состав продуктов гальмиролиза. Платина, а вместе с ней рутений и иридий обогащают нижние слои корки. Те же изменения в накоплении кобальта, церия и платины можно наблюдать в корке 2179. Содержания типично гидрогенных элементов кобальта и церия уменьшаются сверху вниз (5.2 и 3.3 раза соответственно), а содержание платины в 1.5 раза возрастает. В близких по составу двух слоях корки I4303/3 содержание платины меняется незначительно. Более контрастны различия в содержании платины между слоями корки I4305. Количество платины растет сверху вниз при небольшом увеличении отношения Mn/Fe (от 0.69 до 0.81) и уменьшении содержаний кобальта и церия (оба элемента меняются в 1.2 раза).

Увеличение содержаний платины в нижних слоях корок может быть связано с поступлением платины с гидротермальным источником (в случае корки 2176) или же за счет физического и химического разрушения вулканических пород субстрата корок. В последнем случае возможно ее пассивное накопление в малоподвижном состоянии в виде самородного металла. Известны случаи нахождения самородных платиноидов в виде вкрапленников размером до 20 мкм [12]. Нижние слои корок 2176 и 2179, образованные при участии гидротермального и гальмиролитического материала [9], были обработаны 4М HCl при температуре 25°C в течении 4 ч. Для сравнения были получены вытяжки из стандартного образца железомарганцевой конкреции NOD-P-1 и железомарганцевой корки OORE604 (СДО-7) Тихого океана (табл. 4). Применение солянокислых вытяжек подтвердило, что большая часть платиноидов находится в рудной фазе железомарганцевых корок в окисленном (несамородном) состоянии. Более 96% платины в стандартных исследуемых образцах переходит в раствор 4 М HCl. Условия применения солянокислой вытяжки сравнимы с широко используемой схемой последовательного выщелачивания [26, 27]. В раствор соляной кислоты переходят все элементы, ассоциированные с карбонатной, марганцевой и железистой фазой. Доля алюминия и рубидия, которые не переходят в вытяжку стандартного образца NOD-P-1, практически одинакова для используемой нами солянокислой вытяжки и для схемы последовательных вытяжек (60 и 80% соответственно) [27]. Доля извлекаемой соляной кислотой платины в образце NOD-P-1 (96%) согласуется с количеством Pt в растворах трех последовательных вытяжек (91%) [27].

Рутений, иридий и палладий извлекаются вытяжкой из стандартного образца NOD-P-1 на 68, 99 и 79% соответственно. В раствор переходит более 80% платиноидов образца СДО-7. От 53 до

100% иридия, рутения и палладия извлекаются из образцов 2176-С и 2179-В. Выход этих платиноидов несколько ниже, чем платины, что может быть вызвано погрешностью при анализе низких содержаний (1–10 нг/г). Полученные данные показывают, что ЭПГ в железомарганцевых корках находятся в сорбированном виде на поверхности марганцевых минералов. Частицы самородных платиноидов в исследуемых образцах отсутствуют или находятся в крайне небольшом количестве, которое не определяет поведение платины в рудах океана. Таким образом, данные кислотного выщелачивания подтверждают механизм накопления платины на марганцевых минералах за счет окислительной сорбции [27, 28].

В железомарганцевых корках и конкрециях платина находится в составе гидрогенной фазы и коррелирует с другими элементами, которые концентрируются оксигидроксидами Fe и Mn за счет сорбции и соосаждения (Co, Ce) [14, 24, 25, 32]. Если рассматривать содержание кобальта и отношение Mn/Fe для оценки гидрогенности корок, то рост содержаний платины можно было бы ожидать к поверхности корок. Во всех исследуемых корках, напротив, наблюдается увеличение содержаний платины в нижнем слое.

В железомарганцевых корках Тихого океана ранее было обнаружено увеличение содержания платины в нижних фосфатизированных слоях [19, 27, 38]. Было предложено, что обогащение платиной является следствием диагенеза. Фосфатизация корок происходит в субокислительных условиях и приводит к частичному растворению $\delta\text{-MnO}_2$. Несмотря на то, что платина не накапливается в фазе карбонатфторапатита (CFA), возможно ее пассивное накопление в 10 Å-минералах марганца, которые образуются при растворении железистого вернадита [27]. Исследуемые в данной работе корки Атлантического океана не подвергались фосфатизации. Об этом свидетельствуют отсутствие CFA в минеральном составе (табл. 2) и низкие содержания фосфора (до 0.5%). Снижение концентрации платины в современном океане также не может являться причиной ее повышенных содержаний в нижних горизонтах [27]. Возраст корки I4303/3 составил около 65 млн лет, она типично гидрогенная, источником поступления рудного материала является морская вода. Разница в содержании платины в верхнем и нижнем горизонте крайне мала (218 против 240 нг/г), что может свидетельствовать о постоянстве концентраций платины в океане в течение данного периода.

Обогащение платиной нижнего горизонта может быть вызвано наличием дополнительного источника платины, который заметно присутствовал на начальном этапе формирования корок. Наиболее вероятным источником являются под-

стиляющие вулканические породы основного и ультраосновного составов. Они неустойчивы в кислородсодержащей морской воде. В результате физического и химического выветривания происходит разрушение алюмосиликатной матрицы магматических пород, окисление Fe(II), образование палагонита, цеолитов и глинистых минералов, что может приводить к поступлению ряда микроэлементов в морскую воду. На станции 2179 влияние гальмиролиза подтверждается обилием палагонита [9]. В нижнем горизонте корки обнаружены повышенные содержания рубидия, цезия, железа. Этому горизонту соответствуют наиболее высокие содержания платины среди изученных корок в этой работе. Гальмиролитический источник поступления платины имел максимальную интенсивность на раннем этапе формирования корок. Со временем его интенсивность ослабевала, и состав платиноидов верхних горизонтов корки формировался в большей степени за счет гидрогенного поступления вещества. Более низкие содержания платины и остальных платиноидов в корке 2176, которая эволюционировала в ходе поставки гидротермального вещества, подтверждают, что платиноиды не накапливаются в гидротермальных железомарганцевых образованиях. Причиной тому может служить более высокая скорость отложения гидротермальных оксигидроксидов железа и марганца (4.7 мм/млн лет в сравнении с 2.1 мм/млн лет для корки 2179), которая препятствует значительному накоплению платиноидов из океанской воды также как, например, препятствует накоплению РЗЭ и других редких элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено накопление ЭПГ в железомарганцевых корках Атлантического океана, формирующихся при участии различных источников вещества: гидрогенного, гальмиролитического и гидротермального. Применение солянокислой вытяжки показало, что платиноиды находятся в составе оксигидроксидной фазы железомарганцевых корок в окисленном виде вне зависимости от источников их поступления. Во всех изученных корках содержание платины меняется в интервале 106–569 нг/г и увеличивается от поверхности корки вниз, отражая поступление платины за счет дополнительного, не гидрогенного источника. Таким источником могут являться вулканические породы дна океана, которые подвергаются физическому и химическому выветриванию, наиболее интенсивному в начале роста корки. В результате в океанской воде создаются локальные повышенные содержания платины, которые вносят существенный вклад в ее содержания на раннем этапе формирования железомарганцевых корок. Данное предположение не

противоречит механизму накопления платины в железомарганцевых корках и конкрециях из морской воды в результате сорбции и последующего окисления на MnO_2 [27, 28].

Содержание палладия и иридия в изученных корках очень низки и меняются в небольших пределах (Pd от <0.2 до 1.3 нг/г, Ir от 1.7 до 5.7 нг/г). Их концентрации растут к нижним слоям корок, и, вероятно, их накопление в начальные стадии роста корок также связано с разрушением подстилающих корки вулканитов. Содержания рутения меняются от 9 до 21.5 нг/г и не показывают однозначных изменений по мере эволюции состава корок.

Источник финансирования. Работа по определению платиноидов была выполнена за счет средств РНФ 18-17-00015, определение минерального состава и остальных элементов химического состава проводилось за счет средств гранта РФФИ 20-05-00539, обработка данных и интерпретация результатов — за счет средств госзадания № 0149-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асавин А.М., Кубракова И.В., Мельников М.Е., Тютюник О.А., Чесалова Е.И. Геохимическая зональность железомарганцевых корок гайота Ита-Майтай // Геохимия. 2010. № 5. С. 451–474.
2. Астахова Н.В. Благородные металлы в железомарганцевых образованиях Дальневосточных морей: источники поступления // Океанология. 2017. Т. 57. № 4. С. 618–627.
3. Батурич Г.Н., Дубинчук В.Т. О минералогии и геохимии железомарганцевых корок Атлантического океана // Геохимия. 2011. № 6. С. 605–621.
4. Батурич Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е. Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана // Океанология. 2005. Т. 45. № 2. С. 286–294.
5. Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Золотина Е.Н., Михайлик Е.В. Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан // Океанология. 2021. Т. 61. № 1. С. 106–115.
6. Волков И.И., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в гидротермальных накоплениях железа и марганца в океане // Литология и полез. ископаемые. 1987. № 6. С. 40–56.
7. Дубинин А.В., Бережная Е.Д. Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины Атлантического океана // Геохимия. 2021. Т. 66. № 1. С. 45–62.
8. Дубинин А.В., Волков И.И. Механизм накопления редкоземельных элементов на гидроксидах железа в океане // Геохимия. 1989. № 8. С. 1089–1100.
9. Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н., Бережная Е.Д., Успенская Т.Ю., Дара О.М. Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эво-

- люция состава и особенности рудообразования // Геохимия. 2018. № 11. С. 1051–1068.
10. Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Бережная Е.Д., Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской котловины // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 3. С. 191–214.
 11. Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегренев А.С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 33–44.
 12. Торохов М.П., Мельников М.Е. Акцессорные минералы в гидротенных железо-марганцевых корках Тихого океана-россыпной механизм накопления // Докл. АН. 2005. Т. 405. № 4. С. 511–513.
 13. Banakar V.K., Hein J.R., Rajani R.P., Chodankar A.R. Platinum group elements and gold in ferromanganese crusts from Afanasiy – Nikitin seamount, equatorial Indian Ocean: Sources and fractionation // J. Earth Syst. Sci. 2007. V. 116. 1. С. 3–13.
 14. Berezhnaya E., Dubinin A., Rimskaya-Korsakova M., Safin T. Accumulation of platinum group elements in hydrogenous Fe–Mn crust and nodules from the Southern Atlantic Ocean // Minerals. 2018. V. 8. P. 275.
 15. Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. Determination of platinum group elements and gold in ferromanganese nodule reference samples // Geostand. Geoanal. Res. 2017. V. 41. № 1. P. 137–145.
 16. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. // In: Ferromanganese deposits of the ocean floor / Ed. Horn D. Washington, D.C.: NSF, 1972. P. 149–165.
 17. Cabral A.R., Sattler C.D., Lehmann B., Tsikos H. Geochemistry of some marine Fe–Mn nodules and crusts with respect to Pt contents // Resour. Geol. 2009. V. 59. P. 400–406.
 18. Conrad T., Hein J.R., Paytan A., Clague D.A. Formation of Fe–Mn crusts within a continental margin environment // Ore Geol. Rev. 2017. V. 87. P. 25–40.
 19. Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G. Marine Co-Rich Ferromanganese Crust Deposits: Description and Formation, Occurrences and Distribution, Estimated World-wide Resources // Deep-Sea Mining. Springer, 2017. P. 65–141.
 20. Hein J.R., Conrad T., Mizell K., Banakar V.K., Frey F.A., Sager W.W. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean // Deep Sea Res., Part I. 2016. V. 110. P. 1–19.
 21. Hein J.R., McIntyre B., Koschinsky A. The global enrichment of platinum group elements in marine ferromanganese crusts // Extended Abstracts-10th Int. Platinum Symp, 2005. Geological Survey of Finland. P. 98–101.
 22. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // Ore Geol. Rev. 2013. V. 51. P. 1–14.
 23. Hein J.R., Schwab W.C., Davis A.S. Cobalt- and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands // Mar. Geol. 1988. V. 78. P. 255–283.
 24. Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D. Platinum and the platinum anomaly in the marine environment // Earth Planet. Sci. Lett. 1985. V. 72. P. 158–162.
 25. Koschinsky A., Audroing J. The enrichment of platinum and the fractionation of Pt from Pd in marine ferromanganese crusts // Extended Abstracts-10th Int. Platinum Symp, 2005. Geological Survey of Finland. P. 429–432.
 26. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 5113–5132.
 27. Koschinsky A., Hein J.R., Kraemer D., Foster A.L., Kuhn T., Halbach P. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach // Chem. Geol. 2020. V. 539. 119426.
 28. Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. Sorption behavior of the Pt (II) complex anion on manganese dioxide (δ -MnO₂): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust // Miner. Deposita. 2016. V. 51. № 2. P. 211–218.
 29. Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor // Nature. 1988. V. 335. № 6185. P. 59.
 30. Marino E., González F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vázquez J.T., Reyes J., Bellido E. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic) // Ore Geol. Rev. 2017. V. 87. P. 41–61.
 31. McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy 21. 1989. P. 169–200.
 32. Morishita Y., Usui A. Microanalysis of platinum in hydrogenetic ferromanganese crust using SIMS // Geochem. J. 2015. V. 49. P. e21–e26.
 33. Muiños S.B., Hein J.R., Frank M., Monteiro J.H., Gaspar L., Conrad T., Pereira H.G., Abrante F. Deep-sea Fe–Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations // Mar. Georesour. Geotechnol. 2013. V. 31. P. 40–70.
 34. Nath B.N., Roelandts I., Sudhakar M., Plüger W.L., Balaram V. Cerium anomaly variations in ferromanganese nodules and crusts from the Indian Ocean // Mar. Geol. 1994. V. 120. P. 385–400.
 35. Seuk Kim M., Lee J.C., Park S.W., Jeong J., Kumar V. Dissolution behaviour of platinum by electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88. № 7. P. 1212–1219.
 36. Stueben D., Glasby G.P., Eckhardt J.-D., Berner Z., Mountain B.W., Usui A. Enrichments of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydro-

- thermal marine manganese and iron deposits // *Explor. Min. Geol.* 1999. V. 8. P. 233–250.
37. Usui A., Someya M. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific // *Geological Society, London, Special Publications.* 1997. V. 119. P. 177–198.
38. VonderHaar D.L., McMurtry G.M., Garbe-Schönberg D., Stüben D., Esser B.K. Platinum and other related element enrichments in Pacific ferromanganese crust deposits // *Marine authigenesis: from global to microbial.* 2000. P. 287–308.
39. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>

Platinum Group Elements in Ferromanganese Crusts of the Atlantic Ocean: Forms and Sources of Matter

E. D. Berezhnaya^{a, #}, A. V. Dubinin^a, E. V. Mikhailik^b

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Far East Geological Institute, Far East Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

[#]*e-mail: evgeniya.berezhnaya@gmail.com*

The behavior of the platinum group elements (PGEs = Pt, Pd, Ru, Ir) in separate layers of ferromanganese crusts of the Atlantic Ocean is considered. The studied crusts, in addition to the hydrogenous source of the matter (the crusts from the Bathymetrists mountains), were formed under the variable influence of the hydrothermal (MAR, station 2176) and halmyrolytic sources of the matter (Angola Basin, station 2179). It was found that during the evolution of the crusts, the content of hydrogenous elements (Co, Ce) increases and the mass fraction of PGEs (Pt, Ir, Pd) decreases. The most probable reason for this enrichment is the transition of platinum into seawater as a result of the halmyrolysis of the underlying volcanic rocks at an early stage of crust formation. The study of the forms of PGEs (adsorbed and native) by the method of hydrochloric acid leachates showed the absence of notable amounts of native platinum in the lower layers of the crusts enriched with it. Consequently, PGEs present in the ore phase of the crusts in an oxidized form independently from the source of material input and cannot passively accumulate in the form of intermetallic compounds during the weathering of the substrate volcanic rocks.

Keywords: platinum group elements, ferromanganese crusts, leachates, Atlantic Ocean